

YAMANA, Masayuki et al.  
09/008,484  
Jan. 16, 1998  
Birch, Stewart, Kolasch  
+ Birch, LLP  
Docket 20-4362P  
703-205-8000.

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 APR 16 1998  
Date of Application: 1997年 1月16日

出願番号  
Application Number: 平成 9年特許願第005358号

出願人  
Applicant (s): ダイキン工業株式会社

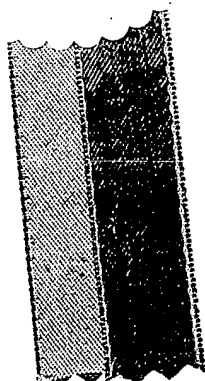
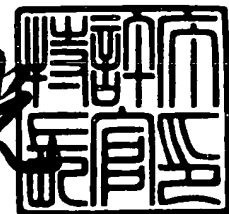
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

RECEIVED  
GROUP 1300  
JAN 16 1998

1998年 1月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



【書類名】 特許願

【整理番号】 154470

【提出日】 平成 9年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06M 15/00

【発明の名称】 防汚加工剤

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 山名 雅之

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 山本 育男

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社  
淀川製作所内

    【氏名】 福田 晃之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター  
ビル

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

    【代表者】 井上 礼之

【代理人】

    【識別番号】 100062144

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 青山 蓑

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 防汚加工剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)(I)フルオロアルキル基を含有する単量体から誘導された構成単位、

(II) フッ素を含まない単量体から誘導された構成単位、

(III) 塩化ビニルから誘導された構成単位、および

(IV) 架橋性単量体から誘導された構成単位

を有するフルオロアルキル基含有共重合体、ならびに

(B) フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物  
あるいは

(V) フルオロアルキル基を含有する単量体から誘導された構成単位、および

(VI) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位  
を有する共重合体

(C) フッ素を含まないアクリル系共重合体  
からなることを特徴とする防汚加工剤。

【請求項2】 構成単位(I)を形成する単量体は、一般式：



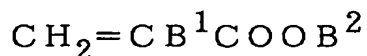
[式中、 $R^f$ は3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

$R^1$ は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-SO_2N(R^3)R^4-$ 基または $-CH_2CH(OR^5)CH_2-$ 基(但し、 $R^3$ は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、 $R^4$ は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $R^5$ は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

$R^2$ は水素原子またはメチル基である。]

で示されるものである請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項3】 構成単位(II)を形成する単量体が一般式：

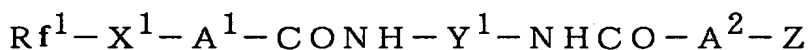


[式中、 $B^1$ は水素原子またはメチル基、 $B^2$ は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ( $n=1\sim30$ )で示されるアルキル基]

で示されるアクリレートである請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項4】 フルオロアルキル基を有するウレタン化合物(B)が一般式

:



[但し、 $\text{Rf}^1$ は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、 $\text{X}^1$ は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ の1つであり、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、 $\text{R}^2$ は水素原子または低級アルキル基、 $\text{Q}^1$ はアルキレン基であり、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ は各々 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{N}(\text{R}^2)-$ の1つであり、 $\text{R}^2$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $\text{Y}^1$ は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、 $\text{Z}$ はアルキル基、アリール基または $-\text{X}^1-\text{Rf}^1$ である]

で表されるウレタン化合物あるいは、一般式：



[但し、 $\text{Rf}^2$ は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、 $\text{X}^2$ は $-\text{R}^1-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ 、または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)-\text{Q}^1-$ の1つであり、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、 $\text{R}^2$ は水素原子または低級アルキル基、 $\text{Q}^1$ はアルキレン基であり、 $\text{A}^3$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{N}(\text{R}^3)-$ の1つであり、 $\text{R}^3$ は水素原子または低級アルキル基であり、 $\text{Y}^2$ は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、 $\text{W}$ は親水基である]

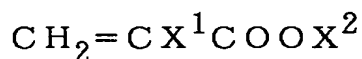
で示されるウレタン化合物である請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項5】 構成単位(VI)を形成する単量体が、

- (a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、
- (b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する化合物、および
- (c) 1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物

を反応させることによって得られる単量体である請求項1に記載の共重合体。

【請求項6】 共重合体(C)は、少なくとも2種のフッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体から誘導され、フッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体は、一般式：



[式中、 $\text{X}^1$ は水素原子またはメチル基、

$\text{X}^2$ は直鎖または分岐 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 基( $n=1\sim5$ )である。]

で示されるものである請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項7】 共重合体(A)に対して、構成単位(I)の量が40～90重量%、構成単位(II)の量が5～60重量%、構成単位(III)の量が5～50重量%、構成単位(IV)の量が0.1～10重量%である請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項8】 共重合体(A)、ウレタン化合物あるいは含ウレタン共重合体(B)、共重合体(C)が水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項9】 共重合体(A)、ウレタン化合物あるいは含ウレタン共重合体(B)、共重合体(C)がノニオン性および/またはアニオン性の乳化剤により水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項10】 (B)(V)フルオロアルキル基を含有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、および

(VI)フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導される構成単位を有する共重合体、ならびに

(C)フッ素を含まないアクリル系共重合体からなることを特徴とする防汚加工剤。

【請求項11】 含ウレタン共重合体(B)、共重合体(C)が水を主体とする媒体中に分散した水性分散液状態にある請求項1記載の防汚加工剤。

【請求項 1 2】 請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の防汚加工剤によって処理された繊維製品。

【請求項 1 3】 カーペットである請求項 1 2 に記載の繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防汚加工剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、フルオロアルキル基を含有する特定共重合体および特定ブレンダー共重合体からなる防汚加工剤に関する。本発明の防汚加工剤はカーペット用として特に有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維製品(例えば、カーペット)に撥水性、撥油性および防汚性を付与するために、種々の防汚加工剤が提案されている。特公昭 63-17109 号公報、特公平 3-55515 号公報、特公平 3-55516 号公報には、ウレタン化合物と特定ブレンダー共重合体とからなる防汚加工剤が、撥水性、撥油性および防汚性を付与することが開示されている。しかし、これらの共重合体ではクリーニング後の撥水性、撥油性および防汚性が不十分である。

【0003】

また、特開昭 58-59277 号公報には、塩化ビニルを含有する共重合体からなる撥水撥油剤が開示されているが、クリーニング前後の撥水性および撥油性はほぼ同等だが、防汚性が不十分である。

特公平 1-28147 号公報は、アジピン酸エステル(低分子量)およびブレンダーからなるカーペット処理用組成物を開示している。しかし、この組成物は、クリーニング後の十分な撥水性、撥油性および防汚性を付与できない。

従来提案されているいずれの防汚加工剤もクリーニング前後の十分な撥水撥油性および防汚性を有していないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、クリーニング前後に十分な撥水撥油性および防汚性を維持

する耐久性を有する防汚加工剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

- (A) (I) フルオロアルキル基を含有する単量体から誘導された構成単位、
- (II) フッ素を含まない単量体から誘導された構成単位、
- (III) 塩化ビニルから誘導された構成単位、および
- (IV) 架橋性単量体から誘導された構成単位

を有するフルオロアルキル基含有共重合体、ならびに

- (B) フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物

あるいは

- (V) フルオロアルキル基を含有する単量体から誘導された構成単位、および

(VI) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導された構成単位

を有する共重合体

- (C) フッ素を含まないアクリル系共重合体

からなることを特徴とする防汚加工剤を提供する。

さらに、本発明は、上記共重合体 (B) および上記共重合体 (C) からなる防汚加工剤をも提供する。

【0006】

フルオロアルキル基はパーフルオロアルキル基であることが好ましい。構成単位 (I) はフルオロアルキル基を含有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導された構成単位であることが好ましい。構成単位 (I) を形成する単量体は、一般式

:



[式中、Rfは3～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、

R<sup>1</sup>は1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO<sub>2</sub>N(R<sup>3</sup>)R<sup>4</sup>-基または-CH<sub>2</sub>CH(OR<sup>5</sup>)CH<sub>2</sub>-基(但し、R<sup>3</sup>は1～10個の



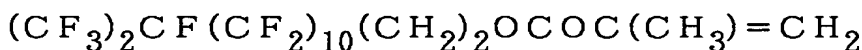
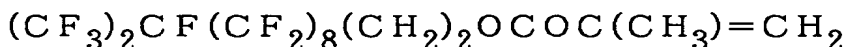
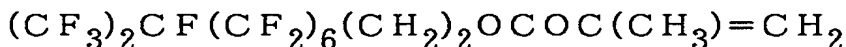
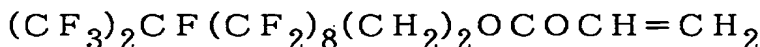
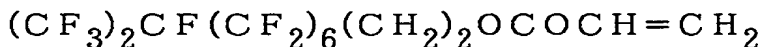
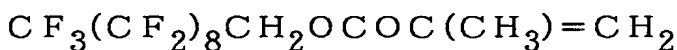
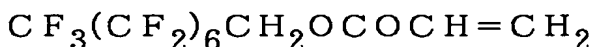
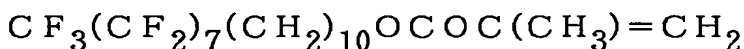
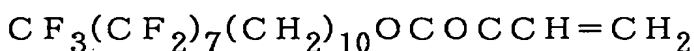
炭素原子をもつアルキル基、 $R^4$ は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $R^5$ は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)、

$R^2$ は水素原子またはメチル基である。]

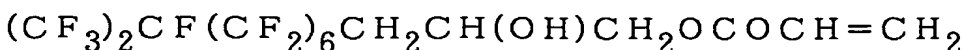
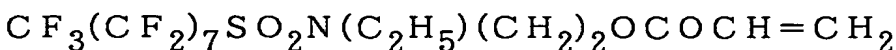
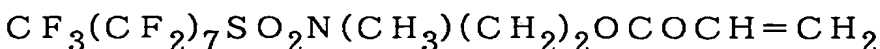
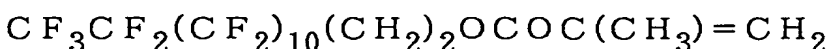
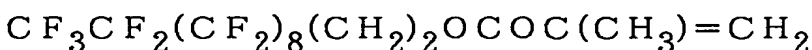
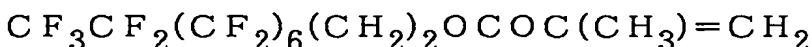
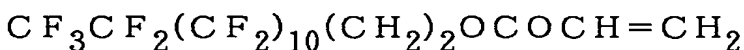
で示されるものであることが好ましい。

【0007】

このような単量体の例としては、以下のものが挙げられる。



【0008】



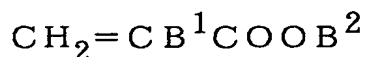
で示されるが、これらに限定されるものではない。

## 【0009】

構成単位(II)は、フッ素を含有しないビニル性単量体から誘導されることが好ましい。構成単位(II)を形成する好ましい単量体としては、例えば、エチレン、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ビニルアルキルエーテル、イソプレンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

## 【0010】

構成単位(II)を形成する単量体は、アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルであってよい。アルキル基の炭素数は、1~30、例えば、6~30、例示すれば、10~30であってよい。例えば、構成単位(II)を形成する単量体は一般式：



[式中、 $\text{B}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{B}^2$ は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ( $n=1\sim 30$ )で示されるアルキル基である。]

で示されるアクリレート類であってよい。これらのモノマーを共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、耐摩耗性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

## 【0011】

構成単位(IV)を形成する架橋性単量体は、少なくとも2つの反応性基を有するフッ素を含有しないビニル性単量体であってよい。架橋性単量体は、少なくとも2つの炭素-炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つの反応性基を有する化合物であってよい。

## 【0012】

架橋性単量体としては、例えば、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート

、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブタジエン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、アクリル酸、メタクリル酸などが例示されるが、これらに限定されるものでない。これらのモノマーを共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、耐摩耗性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

## 【0013】

共重合体(A)の重量平均分子量は、2000~1000000であることが好ましい。

共重合体(A)に対して、

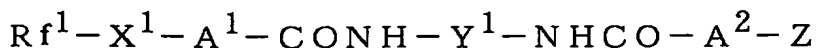
構成単位(I)の量が40~90重量%、より好ましくは50~80重量%、  
構成単位(II)の量が5~60重量%、より好ましくは10~40重量%、  
構成単位(III)の量が5~50重量%、より好ましくは10~40重量%、  
構成単位(IV)の量が0.1~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%  
であることが好ましい。

## 【0014】

成分(B)は、フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物であるか、共重合体である。共重合体(B)は、(V)フルオロアルキル基を含有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、および(VI)フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導される構成単位を有する共重合体である。

## 【0015】

フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物(B)は一般式：



[但し、 $Rf^1$ は炭素数4~16個のフルオロアルキル基であり、 $X^1$ は $-R^1-$ 、 $-CON(R^2)-Q^1-$ 、または $-SO_2N(R^2)-Q^1-$ の1つであり、 $R^1$ はアルキレン基、 $R^2$ は水素原子または低級アルキル基、 $Q^1$ はアルキレン基であり、A

<sup>1</sup>およびA<sup>2</sup>は各々-O-、-S-、または-N(R<sup>2</sup>)-の1つであり、R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基であり、Y<sup>1</sup>は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、Zはアルキル基、アリール基または-X<sup>1</sup>-Rf<sup>1</sup>である]

で表されるウレタン化合物あるいは、一般式：



[但し、Rf<sup>2</sup>は炭素数4～16個のフルオロアルキル基であり、X<sup>2</sup>-R<sup>1</sup>-、-CON(R<sup>2</sup>)-Q<sup>1</sup>-、または-SO<sub>2</sub>N(R<sup>2</sup>)-Q<sup>1</sup>-の1つであり、R<sup>1</sup>はアルキレン基、R<sup>2</sup>は水素原子または低級アルキル基、Q<sup>1</sup>はアルキレン基であり、A<sup>3</sup>は-O-、-S-、または-N(R<sup>3</sup>)-の1つであり、R<sup>3</sup>は水素原子または低級アルキル基であり、Y<sup>2</sup>は芳香族または脂環族ジイソシアナートからイソシアナートを除いた残基であり、Wは親水基である]

で示されるウレタン化合物であることが好ましい。

【0016】

共重合体(B)における構成単位(V)の具体例は、前記構成単位(I)の具体例と同様である。

【0017】

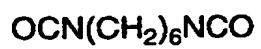
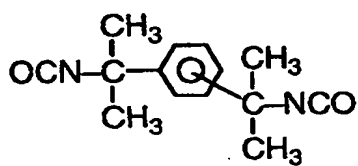
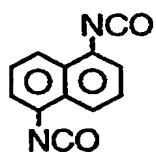
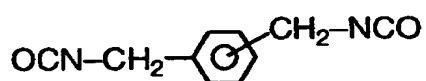
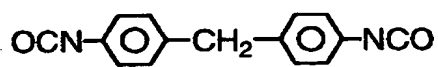
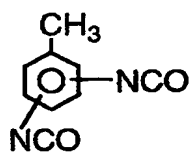
フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体(VI)は、

- (a) 少なくとも2つのイソシアネート基を有する化合物、
  - (b) 1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物、および
  - (c) 1つのヒドロキシル基またはアミノ基を有する化合物
- を反応させることによって得られる。

化合物(a)の例は、以下のとおりである。

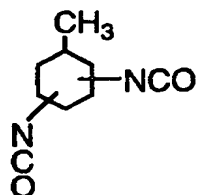
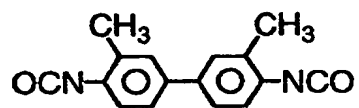
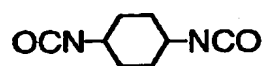
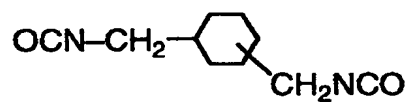
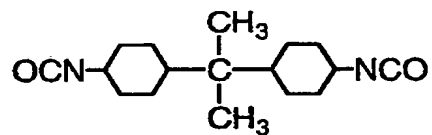
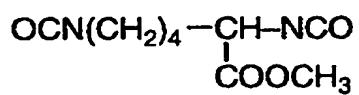
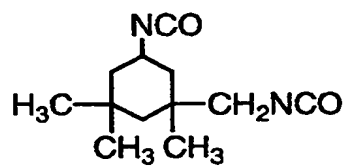
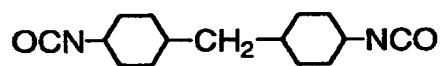
【0018】

【化1】



【0019】

【化2】



【0020】

化合物（a）は好ましくはジイソシアネートである。しかし、トリイソシアネートおよびポリイソシアネートも反応に使用できる。

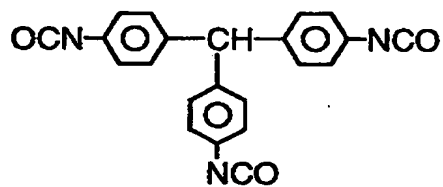
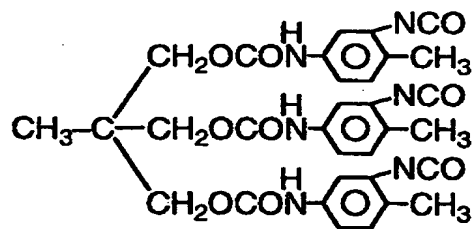
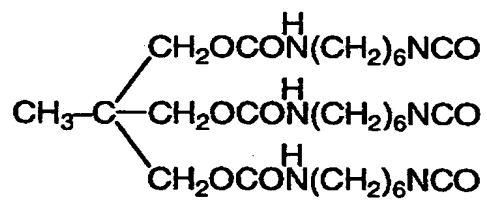
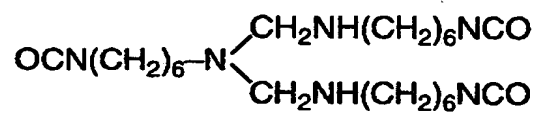
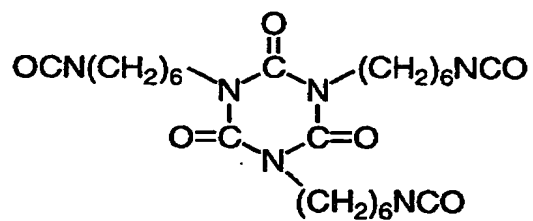
たとえば、ジイソシアネートの3量体、ポリメリックMDI（ジフェニルメタジイソシアネート）、更には、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等の多価アルコールとジイソシアネートのアダクト体も反応に使用できる。

【0021】

トリイソシアネートおよびポリイソシアネートの例は、以下のとおりである。

【0022】

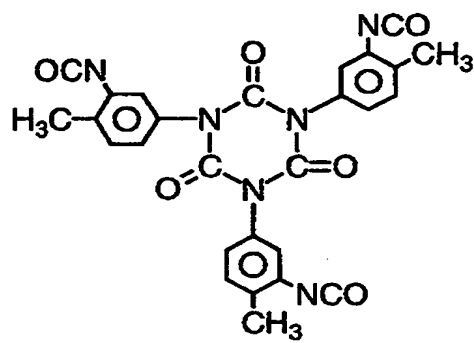
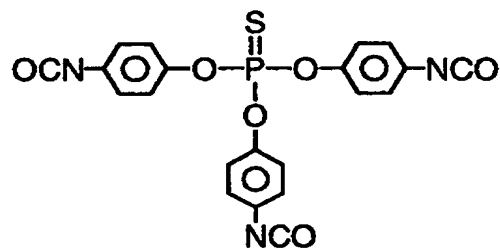
【化3】





【0023】

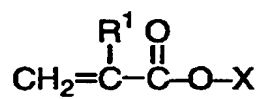
【化4】



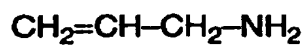
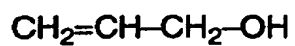
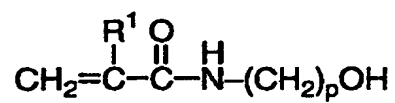
【0024】

化合物 (b) は、例えば、式：

【化5】



【化6】

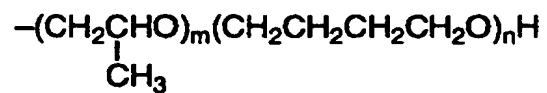
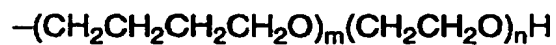
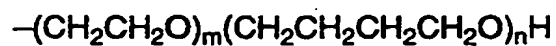
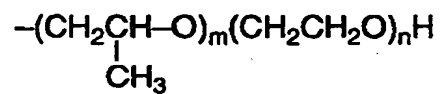
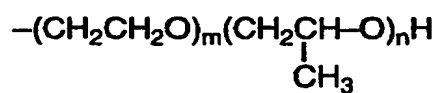
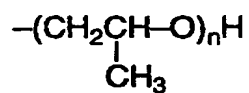
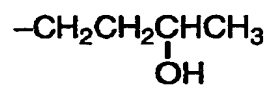
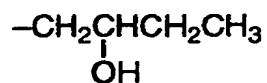
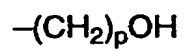
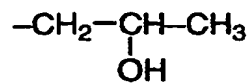


で示される化合物であってよい。

【0025】

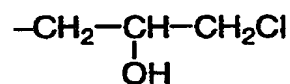
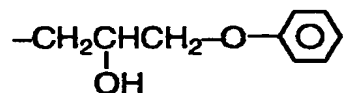
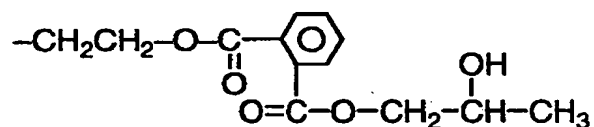
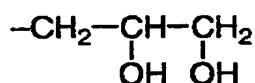
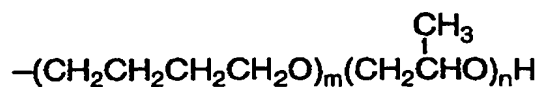
式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基である。Xは次の通りである。

【化7】



【0026】

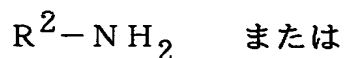
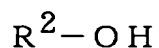
【化8】



[式中、mおよびnは、1～300の数である。]

【0027】

化合物(c)は、式：



[式中、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、同一または異なって、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ のアルキル基を表わし、ヘテロ原子、芳香族、脂環式化合物を含んでいてもよい。]

で示される化合物である。好ましい $\text{R}^2$ 基および $\text{R}^3$ 基は、 $\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、

$C_4H_9$ 、シクロヘキシルである。

【0028】

化合物(c)の例は、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキシルアルコール、2-エチルヘキシルアミン、ステアシルアミンである。

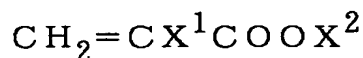
化合物(a)、(b)および(c)は、(a)がジイソシアネートの時、(a) 1モルに対し、(b)、(c)ともに1モル、(a)がトリイソシアネートの時、(a) 1モルに対し(b) 1モル、(c) 2モルで反応させてよい。

【0029】

共重合体(B)において、単量体(V)と単量体(VI)の重量比は、5:95~95:5、好ましくは20:80~95:5である。共重合体(B)の重量平均分子量は、500~1000000であってよい。

【0030】

共重合体(C)は、少なくとも2種のフッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体によって構成される。フッ素を含まない(メタ)アクリル系単量体は、一般式:



[式中、 $X^1$ は水素原子またはメチル基、

$X^2$ は直鎖または分岐 $C_nH_{2n+1}$ 基( $n=1\sim5$ )である。]

で示されるものであることが好ましい。

共重合体(C)はメチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)共重合体であってよい。

【0031】

共重合体(C)の重量平均分子量は、1000~1000000であることが好ましい。好ましくは100000~200000である。

メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)共重合体である共重合体(B)に対して、

MMAの量が40~90重量%、より好ましくは75~85重量%、

EMAの量が5～40重量%、より好ましくは15～25重量%であることが好ましい。

【0032】

防汚加工剤は、

共重合体 (A) 0～99重量部、

成分 (B) 0.1～99重量部、

共重合体 (C) 0.1～99重量部、

を含んでなることが好ましい。

【0033】

本発明における共重合体 (A) および (C) は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、乳化重合が挙げられる。特に乳化重合が好ましい。

以下、共重合体 (A) の製造法について、具体的に説明する。

【0034】

溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体 (I)、単量体 (II) および架橋性単量体 (IV) を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、塩化ビニル (III) を仕込み、50～120℃の範囲で1～10時間、加熱攪拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体 (I) ～ (IV) 100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲で用いられる。

【0035】

有機溶剤としては、単量体 (I) ～ (IV) に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリ

クロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶剤は単量体 (I) ~ (IV) 100重量部に対して、50~1000重量部の範囲で用いられる。

#### 【0036】

乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体 (I)、単量体 (II) および架橋性単量体 (IV) を水中に乳化させ、窒素置換後、塩化ビニル (III) を仕込み、50~80℃の範囲で1~10時間、攪拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、t-ブチルパーベンゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、3-カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アソビスイソブチルアミジン二塩酸塩、アソビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体100重量部に対して、0.01~5重量部の範囲で用いられる。

#### 【0037】

放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲で用いられる。アニオン性および/またはノニオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体 (I) ~ (IV) が完全に相溶しない場合は、これら単量体に十分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

#### 【0038】

水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレン

グリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体(I)と単量体(II)の総量100重量部に対して、1～50重量部、例えば10～40重量部の範囲で用いてよい。

## 【0039】

フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物(V)は、通常、ジイソシアナート( $\text{CON}-\text{Y}^1-\text{NCO}$ )に含フッ素化合物 $\text{Rf}^1-\text{X}^1-\text{A}^1-\text{H}$ (例えば、2-パーフルオロアルキルエタノール)と化合物 $\text{Z}-\text{A}^2-\text{H}$ (例えばメタノール)あるいは $\text{W}-\text{H}$ (例えばポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテル)とを付加反応させることによって製造可能である。

フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物の水を主体とする媒体への分散は、種々の方法で実施可能であり、例えばフルオロアルキル基を含有するウレタン化合物と水性媒体の混合物を加熱下に高速攪拌後、室温まで冷却する方法、フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物の水溶性有機溶媒溶液を水の中に攪拌下滴下するか、あるいは逆に水を滴下する方法が採用可能である。

## 【0040】

構成単位(V)および構成単位(VI)を有する共重合体(B)は、溶液重合、乳化重合または懸濁重合によって製造できる。

本発明における共重合体(A)および(B)は、有機溶媒中での溶液重合によって製造できる。有機溶媒の例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールなどのアルコール類、パークロルエチレン、トリクレン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン( $\text{HCFCl}-141\text{b}$ )などのハロゲン化炭化水素、オクタン、石油、トルエン、キシレンなどの炭化水素、ジプロピレングリコール、ジプロピ



レングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール、エチレングリコールである。

【0041】

好ましい有機溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどである。

共重合体(A)および(B)は、水性乳濁液中で製造することもできる。単量体を、水、乳化剤、要すれば有機溶媒を用いて乳化重合する。これらの混合物を高圧乳化機等であらかじめ乳化させてから重合してもよい。

乳化剤としては、アニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種界面活性剤を使用することができ、単量体100重量部に対して0.5~10重量部の範囲で用いられ、アニオン性および/またはノニオン性の乳化剤を使用することが望ましい。

【0042】

アニオン界面活性剤の例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ココイルサルコシンナトリウム、ナトリウムN-ココイルメチルタウリン、ポリオキシエチレンヤシアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ジエーテルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルカルボン酸塩(商品名ユニダインDS-101, 102(ダイキン工業(株)製))などである。

【0043】

カチオン界面活性剤の例は、ジアルキル( $C_{12} \sim C_{22}$ )ジメチルアンモニウムクロライド、アルキル(ヤシ)ジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、牛脂アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド

、アルキル(ヤシ)トリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキル( $C_{12} \sim C_{22}$ )ベンジルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンラウリルモノメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキル(牛脂)イミダゾリン4級塩、疎水基としてシロキサン基を有するシリコーン系カチオン界面活性剤、疎水基としてフルオロアルキル基を有するフッ素系カチオン界面活性剤(商品名:ユニダインDS-202(ダイキン工業(株)製))などである。

【0044】

ノニオン界面活性剤の例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエーテル変性シリコーンオイル(商品名:SH3746、SH3748、SH3749、SH3771(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製))、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-401、DS-403(ダイキン工業(株)製))、フルオロアルキルエチレンオキシド付加物(商品名:ユニダインDS-406(ダイキ

ン工業(株)製)、パーフルオロアルキルオリゴマー(商品名:ユニダインDS-451(ダイキン工業(株)))などである。

【0045】

乳化重合で使用する有機溶媒の例は、溶液重合で使用する有機溶媒と同様のものである。

重合においては、重合を開始するために、重合開始剤、 $\gamma$ -線のような電離性放射線などを使用する。重合開始剤の例は、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などである。

有機過酸化物の例は、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートである。アゾ化合物の例は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)である。

【0046】

共重合体(C)については、従来既知の手順により(または共重合体(A)とほぼ同様の手順により)製造することができる。

別個に調製した共重合体(A)を含む液とウレタン化合物あるいは含ウレタン共重合体(B)と、共重合体(C)を含む液を混合し、要すれば、媒体(例えば水または有機溶剤)を添加することによって、防汚加工剤が得られる。

【0047】

本発明の防汚加工剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該防汚加工剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、カーペット生地あるいはカーペット糸あるいは原綿に対して浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の防汚加工剤に他の撥水剤や撥油剤あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。浸漬塗布の場合、浸漬液における共重合体の濃度は0.05~10重量%であってよい。スプレー塗布の場合、処理液における共重合体の濃度は0.1~5重量%であってよい。ステイングロッカーを併用してもよ

い。ステインブロッカーを使用する場合には、アニオン性またはノニオン性乳化剤を使用することが好ましい。

#### 【0048】

本発明の防汚加工剤で処理される物品は繊維製品であることが好ましく、特にカーペットであることが好ましい。繊維製品としては種々の例を挙げることができる。例えば、綿、麻、羊毛、絹などの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの混合繊維が挙げられる。本発明の加工剤は、洗剤溶液、ブラッシング(機械的)に対する抵抗性に優れるので、ナイロン、ポリプロピレンのカーペットに対して好適に使用できる。

#### 【0049】

繊維製品は、繊維、布等の形態のいずれであってもよい。本発明の防汚加工剤でカーペットを処理する場合に、繊維または糸を防汚加工剤で処理した後にカーペットを形成してもよいし、あるいは形成されたカーペットを防汚加工剤で処理してもよい。本発明の防汚加工剤で処理され得る被処理物は、繊維製品の他、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属および酸化物、窯業製品、プラスチック、塗面およびプラスターなどを挙げることができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

本発明の実施例について具体的に説明するが、実施例が本発明を限定するものではない。

実施例および比較例で得られた防汚加工剤は次のように評価した。実施例および比較例で得られたエマルジョンをそれぞれ水で希釈し固形分3%の液を調製して処理液とする。この処理液をナイロン製ループパイルカーペット生地(未バックキング品)に処理量 $100\text{g/m}^2$ となるようにスプレー塗布し、 $130^{\circ}\text{C}$ で7分間加熱乾燥する。クリーニング試験前後で撥水性、撥油性、防汚性の評価を行う。実施例および比較例中に示すクリーニング試験方法、撥水性、撥油性、防汚性の

尺度は、次の通りである。

【0051】

クリーニング試験はJIS-L-1023-1992の方法に準じて行った。

撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー(表1)をもって表し、

撥油性は、AATCC-TM-118-1966に示された試験溶液(表2)を試料布の上、2ヶ所に数滴(径約4mm)置き、30秒後の浸漬状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

【0052】

防汚性はJIS 1023-1992に準じた表3に示す組成のドライソイルでカーペットを汚染させる。その後、表面の余剰ドライソイルを電気掃除機で吸引してから色彩色差計による表面の明度を測定し、次式によって汚染率を算出してドライソイル防汚性の評価とする。

$$\text{防汚率(\%)} = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

(ただし、 $L_0$ : 汚染前の明度、 $L$ : 汚染後の明度)

なお、カーペットに処理したときの撥油性は、通常の繊維に処理したときと同じ方法で評価した。

【0053】

【表1】

撥水性No.	状態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0054】

【表2】

撥油性	試験溶液	表面張力
-----	------	------

(dyn/cm 25°C)		
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン35部 ヌジオール65部の混合溶液	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1に及ばないもの	—

【0055】

【表3】

成 分	質量比 (%)
ピートモス	40
ポルトランドセメント (JIS R 5210)	17
はくとう土 (JIS K 8746)	17
けいそう土 (JIS K 8330)	17
カーボンブラック (JIS K 5107)	0.1
フェライト用酸化鉄(III) (JIS K 1462)	0.15
ヌジオール	8.75

【0056】

製造例1 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+フルオロアルキル基含有ウレタン+ブレンダーエマルション)

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$  (FA,  $n=3, 4, 5$  の化合物の重量比が5:3:1の混合物)、ステアリルアクリレート (StA)、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (2EHA)、ジアセトンアクリルアミド (DAAM)、メタクリル酸=3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (トポレンM)、イオン交換水、連鎖移動剤n-ラウリルメルカプタン (LSH)、ポリオキシエチレンアル

キルフェニルエーテル硫酸アンモニウム(ハイテノールN-17)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(ノニオンHS-220)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(ノニオンLT-221)、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM)を表4に示す量で混合し、混合液を調製した。

【0057】

この混合液を60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を1Lオートクレーブに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、純度99%の塩化ビニル(VCI)を表4に示す量で充填し、次いで、開始剤である過硫酸アンモニウム(APS)を表4に示す量で仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行わせた。

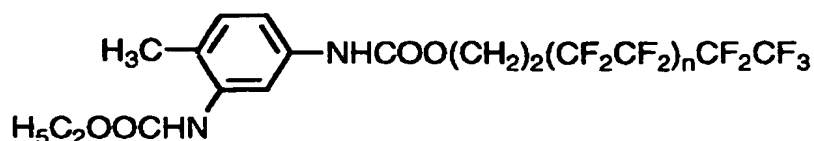
ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。

2,4-トリレンジイソシアネート348gをメチルイソブチルケトン(MIBK)348gに溶解し、窒素パージ、攪拌をしながら80℃とする。80℃となった時、ジブチルスズラウレート2滴を加えると同時に、2-パーフルオロアルキルエタノール260gの滴下を始め、2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、エタノール260gを2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに80℃のまま2時間攪拌を続けた。その後、減圧でMIBKを留去し、黄色透明の粘性液体868gが得られた。IRにより-NCO基が完全に消失していることを確認し、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRにより-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。

【0058】

この生成物の化学構造は

【化9】



であった。

この化合物100gとイオン交換水50g、およびエチレングリコールモノメチルエーテル10gを仕込み、温度を約100℃まで上げた。30分間高剪断攪拌した後、室温まで冷却した。

【0059】

上記製造法で得られた共重合体エマルションとフルオロアルキル基含有ウレタンエマルションとブレンダーエマルション(メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エマルション(MMA/EMA重量比=80/20))の固形分の重量比が1:1:1になるようにブレンドした。

【0060】

製造例2 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+ウレタン結合含有モノマー/F A共重合体+ブレンダーエマルション)

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$  (FA,  $n=3, 4, 5$  の化合物の重量比が5:3:1の混合物)、ステアリルアクリレート(StA)、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(2EHA)、ジアセトンアクリルアミド(DAAM)、メタクリル酸=3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(トポレンM)、イオン交換水、n-ラウリルメルカプタン(LSH)、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(ノニオンHS-220)、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート(ノニオンLT-221)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(DPM)を表4に示す量で仕込んだ。

【0061】

この調整液を60℃に加熱後、高圧ホモジナイザーを用いて乳化し、得られた乳化液を1Lオートクレーブに入れ、窒素置換を行い溶存酸素を除去した。次に、純度99%の塩化ビニル(VCI)を表4に示す量を充填し、次いで、開始剤である過硫酸アンモニウム(APS)を表4に示す量を仕込んだ。攪拌下、60℃で8時間共重合反応を行わせた。

【0062】

ガスクロマトグラフィーの分析で99%以上重合したことが確認された。

2,4-トリレンジイソシアネート348gをメチルイソブチルケトン(MIBK)348gに溶解し、窒素パージ、攪拌をしながら80℃とした。80℃とな

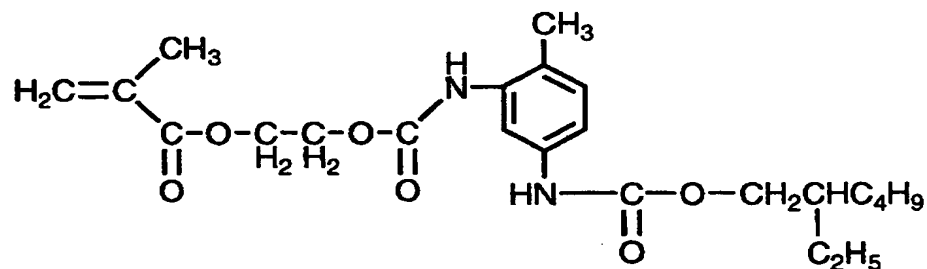


った時、ジブチルスズラウレート2滴を加えると同時に、2-エチルヘキシルアルコール260gの滴下を始め、2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート260gを2時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後さらに80℃のまま2時間攪拌を続けた。その後、減圧でMIBKを留去し、黄色透明の粘性液体868gが得られた。IRにより-NCO基が完全に消失していることを確認し、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により-OHの消失、ウレタン結合の生成および2重結合の存在の確認を行った。

## 【0063】

この生成物の化学構造は

【化10】



であった。

## 【0064】

攪拌器と温度計と還流冷却器を備えたフラスコに、得られた生成物120gと、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3$  (FA,  $n=3, 4, 5$  の化合物の重量比が5:3:1の混合物) 80gを仕込み、MIBK 800gに溶解させて、攪拌、窒素パージをしながら60℃にした。窒素パージ開始1時間後、内温が60℃であることを確認し、t-ブチルパーオキシピバレート(商品名: パーブチルPV(日本油脂製)) 4gを添加し、重合を開始した。

重合開始8時間後、99%反応したことを、ガスクロマトグラフィーで確認し、固形分濃度20%の淡黄色液体を得た。

上記製造法で得られた2種の共重合体エマルションとブレンダーエマルション(メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エ

マルション(MMA/EMA重量比=80/20))の固形分の重量比を1:1:1になるようブレンドした。

【0065】

比較製造例1 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+ブレンダーエマルション)

製造例1で得られた塩化ビニル含有FA/StA共重合体エマルションとブレンダーエマルション(メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エマルション(MMA/EMA重量比=80/20))の固形分の重量比を1:1になるよう両者をブレンドした。

【0066】

比較製造例2 (フルオロアルキル基含有ウレタン+ブレンダーエマルション)

製造例1で得られたフルオロアルキル基含有ウレタンエマルションとブレンダーエマルション(メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エマルション(MMA/EMA重量比=80/20))の固形分の重量比を1:1になるようブレンドした。

【0067】

比較製造例3 (ウレタン結合含有モノマー/FA共重合体+ブレンダーエマルション)

製造例2で得られたウレタン結合含有モノマー/FA共重合体エマルションとブレンダーエマルション(メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エマルション(MMA/EMA重量比=80/20))の固形分の重量比を1:1になるよう両者をブレンドした。

【0068】

実施例1 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+フルオロアルキル基含有ウレタン+ブレンダーエマルション)

製造例1で調製したエマルションを水で希釈し固形分3%の液を調製して処理液とした。この処理液をナイロン製パイルカーペット生地(未バックグ品)に処理量100g/m<sup>2</sup>となるようにスプレー塗布し、130℃で7分間加熱乾燥した。クリーニング試験前後で撥水性、撥油性、防汚性評価を行った。結果を表5に

示す。

【0069】

実施例 2 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+ウレタン結合含有モノマー/F A共重合体+ブレンダーエマルション)

製造例 2 で調製したエマルションのクリーニング試験前後での撥水性、撥油性、防汚性評価を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0070】

比較例 1 (塩化ビニル含有FA/StA共重合体アニオン系エマルション+ブレンダーエマルション)

比較製造例 1 で調製したエマルションのクリーニング試験前後の撥水性、撥油性、防汚性評価を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0071】

比較例 2 (フルオロアルキル基含有ウレタンエマルション+ブレンダーエマルション)

比較製造例 2 で調製したエマルションのクリーニング試験前後での撥水性、撥油性、防汚性評価を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0072】

比較例 3 (ウレタン結合含有モノマー/F A共重合体+ブレンダーエマルション)

比較製造例 3 で調製したエマルションのクリーニング試験前後での撥水性、撥油性、防汚性評価を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0073】

比較例 4 (ブレンダーエマルション)

ブレンダーエマルション (メチルメタクリレート(MMA)/エチルメタクリレート(EMA)の共重合体エマルション)を水で希釈し固形分 3 %の液を調製して処理液とした。この調製したエマルションのクリーニング試験前後での撥水性、撥油性、防汚性評価を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0074】

【表4】

表 4

		製造例 1	製造例 2	比較製造例 1
モノマー組成 (wt%)	SFA	134	134	134
	StA	37	37	37
	VCI	28	28	28
	2EHA	3.5	3.5	3.5
	DAAM	1.8	1.8	1.8
	トポレンM	1.8	1.8	1.8
乳化剤 (対モノマーwt%)	ハイノールN-17	3.3	3.3	3.3
	HS-220	7.9	7.9	7.9
	LT-221	5.3	5.3	5.3
	LSH	3.5	3.5	3.5
その他 (対モノマーwt%)	DPM	44	44	44
	APS	1.2	1.2	1.2
	イオン交換水	330	330	330

【0075】

【表5】

表5

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
クリーニング前	撥油性	5	5	4	4	4	0
	撥水性	60	60	60	60	60	0
	ドライツイル防汚性	18	18	18	18	18	18
クリーニング後	撥油性	5	5	4	2	2	0
	撥水性	60	60	60	20	20	0
	ドライツイル防汚性	18	18	18	36	36	25

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クリーニング前後に十分な撥水撥油性能および防汚性を維持する耐久性を有する防汚加工剤を提供する。

【解決手段】 (A) (I)フルオロアルキル基を含有する単量体から誘導された構成単位、(II) フッ素を含まない単量体から誘導された構成単位、(III) 塩化ビニルから誘導された構成単位、および(IV) 架橋性単量体から誘導された構成単位を有するフルオロアルキル基含有共重合体、ならびに(B) フルオロアルキル基を含有するウレタン化合物、あるいは(V) フルオロアルキル基を含有し、炭素-炭素二重結合を有する単量体から誘導された構成単位、および(VI) フッ素原子を含まず、ウレタンまたはウレア結合を1つ以上有しかつ炭素-炭素二重結合を1つ有する単量体から誘導される構成単位を有する共重合体、(C) フッ素を含まないアクリル系共重合体からなることを特徴とする防汚加工剤。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002853

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ  
ンタービル

【氏名又は名称】

ダイキン工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100062144

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】

青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】

100083356

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】

柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社